Über stickstoffhaltige Derivate

der

aromatischen Oxychlorphosphine.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hermann Werbeck

aus

Barmen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen theuren Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

A. Michaelis und dessen Schüler haben in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass Stickstoff und Phosphor in ihren organischen Verbindungen eine bedeutende Affinität zu einander besitzen. Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf aromatische Amine wurde eine Reihe gut characterisirter, oft sehr beständiger Körper erhalten, die mannigfache Derivate lieferten.

Während aus der aliphatischen Reihe Amide der Phosphorsäure noch nicht bekannt geworden sind, kennt man deren in der aromatischen Reihe eine grosse Anzahl. Das erste organische Amid der Phosphorsäure war das von Schiff erhaltene, von ihm selbst aber nicht näher untersuchte

Orthophosphorsäureanilid

$$PO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5. \end{cases}$$

Um es mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphin

$$PO\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases}$$

zu vergleichen, unterwarfen es Michaelis und v. Soden einer genaueren Untersuchung.

Die aromatischen Amide der Orthophosphorsäure oder die tertiären N-Phosphine sind sämmtlich sehr beständige Körper.

Während die Säuren der secundären Phosphine, von Michaelis und v. Soden[1] dargestellt, schon seit längerer Zeit bekannt waren, gelang es erst den Bemühungen von Michaelis und Schulze[2] in letzterer Zeit, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf primäre Amine zu den Chloriden dieser Verbindungen zu gelangen. Sie benutzten hierbei nicht, wie es früher v. Soden gethan, die freien Basen, sondern aufmerksam gemacht durch die energische Einwirkung von Thionylchlorid auf salzsaures Anilin, die salzsauren Salze der primären Amine. So entstand das Dianilin-N-oxychlorphosphin

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!POCl$$

durch Einwirkung von zwei Molecülen salzsaurem Anilin auf ein Molecül Phosphoroxychlorid. In ähnlicher Weise konnten auch das Di-p-Toluidin-N-oxychlorphosphin und das Di-o-Toluidin-N-oxychlorphosphin dargestellt werden. Die diesen Verbindungen entsprechenden Säuren wurden als schön krystallisirende Körper erhalten.

Ein Derivat eines primären N-Oxychlorphosphins erhielten zuerst Wallach und Heymer[3]. Durch Eintropfen von Anilin und Phenol zu Phosphoroxychlorid und Behandeln des entstandenen Productes mit Alkali

[1]) Ann. 229, 338.
[2]) Ber. 27, 257.
[3]) Ber. 8, 1235.

erhielten sie den Phenylester der Monoanilido-o-phosphorsäure

$$OP\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ OC_6.H_5. \\ OC_6.H_5 \end{cases}$$

Schulze[1] stellte das dieser Verbindung entsprechende Chlorid, das Monoanilidophosphorsäurechlorid

$$C_6H_5.NH-P\begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}$$

durch Anwendung je eines Molecüls salzsauren Anilins und Phosphoroxychlorid dar.

Durch Einwirkung von trocknem Phenol auf dieses Chlorid erhielt er denselben Ester wie O. Wallach und Heymer.

Durch Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin $C_6H_4.CH_3.POCl_2$ auf Anilin und Toluidin stellte Junker[2] Verbindungen von der Formel

$$C_6H_4.CH_3.PO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

resp.

$$C_6H_4.CH_3.PO\begin{cases} NH.C_6H_4.CH_3 \\ NH.C_6H_4.CH_3 \end{cases}$$

dar.

Durch Einwirkung der aromatischen Oxychlorphosphine auf Mesidin, Pseudocumidin und Phenetidin erhielt ich nach der gleichen Reaction die höheren Homologen der oben angeführten, von Junker dargestellten Verbindungen.

---

[1]) Schulze, Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[2]) Junker, Inaug.-Diss. Rostock 1896.

Sehr interessante Körper sind bei den Untersuchungen über das Verhalten von Anilin und Phenylhydrazin gegen die Chloride des Phosphors erhalten worden.

Nach A. Michaelis und Schröter[1] entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin eine feste, gut krystallisirende Verbindung:

$$C_6H_5.N:PCl.$$

Da der Körper durch Wasser in Anilin, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt, so muss der Rest P—Cl an Stickstoff gebunden sein.

Wegen der Analogie in der Constitution mit dem Diazobenzolchlorid wurde die Verbindung Phosphazobenzolchlorid bezeichnet. Sie entsteht nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH_2.HCl + PCl_3 = 3\,HCl + C_6H_5.N:P.Cl.$$

Das Phosphazobenzolchlorid geht mit Anilin in das Phosphazobenzolanilid $C_6H_5 — P:N.NH — C_6H_5$ über.

Mit diesem isomer ist das von A. Michaelis und Oster[2] durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylhydrazin erhaltene Phosphenylphenylhydrazon.

$$C_6H_5P:N.NH.C_6H_5.$$

Dem Phosphenylphenylhydrazon analoge Verbindungen wurden noch mehrfach dargestellt, so von Maecker[3] das Monochlorphenylphosphinphenylhydrazon

$$C_6H_4.Cl.P:N — NH — C_6H_5$$

und von Rothe[4] das Pseudocumylphosphinphenylhydrazon

$$C_9H_{11}.P:N — NH.C_6H_5.$$

---

[1]) Ber. 27, 490.
[2]) Ann. 270, 110—123.
[3]) Maecker, Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[4]) Ber. 28., 1237.

Um zu Schwefelverbindungen zu gelangen, welche den von Schulze erhaltenen N-Oxychlorphosphinen entsprechen, liessen Michaelis und Kärsten[1] Phosphorsulfochlorid auf die salzsauren Salze der primären Amine einwirken. Diese Schwefelverbindungen liessen sich jedoch niemals erhalten, vielmehr reagirte Phosphorsulfochlorid ähnlich wie Phosphortrichlorid. Stets war eine Phosphazoverbindung das Endproduct der Reaction, indem direkt zwei Chloratome des Sulfochlorides durch den zweiwertigen Rest $-RN=$ ersetzt wurden, z. B. entstand bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin Sulfophosphazobenzolchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + PSCl_3 =$$
$$C_6H_5.N:PSCl + 3\,HCl.$$

Bei weitem leichter als die Phosphazobenzolchloride sind Oxyphosphazoverbindungen zu erhalten. So gelangte Otto[2] durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Di-p-Chloranilin-N-oxychlorphosphin

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl-NH \\ C_6H_4Cl-NH \end{matrix}\!\!>\!PO.Cl$$

zu einem sehr interessanten Körper, dem

Oxyphosphazoparachlorbenzolanilid

$$C_6H_4.Cl.NH.OP:NC_6H_4Cl,$$

in welchem das Phosphoratom mit dem Stickstoffatom durch zwei Valenzen gebunden ist.

---

[1]) Ber. 28, 1237.
[2]) Ber. 28, 619.

$$C_6H_4Cl.NH\diagdown$$
$$C_6H_4Cl.NH\diagup POCl = HCl$$
$$+ \quad C_6H_4.Cl.NH\diagdown$$
$$C_6H_4.Cl.N{=}P:O.$$

Das Oxyphosphazoparachlorbenzolanilid bildet weisse Nadeln, und ist eine äusserst beständige Verbindung von sehr hohem Schmelzpunkte.

Oxyphosphazoverbindungen des Mesidins und Pseudocumidins

$$C_6H_2(CH_3)_3.N:P.O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$$

erhielt Höfker bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Molecül) auf 4 Molecüle des salzsauren Salzes des betreffenden Amins.

Diese beiden Verbindungen bilden lange dünne weisse Nadeln, die in Alkohol löslich sind, und bei 240° resp. 217° schmelzen.

In jüngster Zeit haben sich A. Michaelis und Silberstein[1] mit dem eingehenden Studium der Oxyphosphazoverbindungen befasst.

Bei ihren Untersuchungen fanden sie ausser den beiden von P. Otto und H. Höfker angewandten Methoden noch eine Reaction, die zu Oxyphosphazoverbindungen führt. Werden die tertiären N-Phosphinoxyde oder die tertiären Aminderivate der Orthophosphorsäure erhitzt, so entstehen unter Abspaltung des betreffenden Amins Oxyphosphazoverbindungen.

So zerfällt das Orthophosphorsäureanilid

$$\diagup NH.C_6H_5$$
$$PO{-}NH.C_6H_5$$
$$\diagdown NH.C_6H_5$$

[1]) Ber. 29, 716.

in Oxyphosphazobenzolanilid

$$OP\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown\!\!= N.C_6H_5\end{matrix}$$

und Anilin.

Die von Silberstein erhaltenen Oxyphosphazoverbindungen wie z. B. das Oxyphosphazobenzolanilid $C_6H_5.N:P.O.NH.C_6H_5$ und das Oxyphosphazotoluoltoluid

$$C_6H_4.CH_3.N:PO.NH\,C_6H_4.CH_3,$$

welche er durch Einwirkung von 2 Molecülen des betreffenden primären aromatischen Amins auf 1 Molecül Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Xylol als Verdünnungsmittel erhielt, sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Körper von hohem Schmelzpunkte.

Von Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren oder Alkalien werden sie bei gewöhnlichem Druck nicht verändert.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine dem Phosphazobenzolchlorid entsprechende Verbindung der aromatischen Chlorphosphine zu erhalten.

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Tolylchlorphosphin $C_6H_4.CH_3.P.Cl_2$ auf 3 Molecüle Anilin erhielt ich statt des erwarteten Tolylphosphazobenzol

$$C_6H_4.CH_3 - P:N.C_6H_5$$

stets das Anilinsalz der tolylphosphinigen Säure. Es ist wahrscheinlich, dass sich intermediär diese Phosphazoverbindungen bilden. Sie geben aber sogleich unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in das Anilinsalz der betreffenden phosphinigen Säure über. Dieselbe

Beobachtung machte Uster[1] bei der Einwirkung von Pseudocumylchlorphosphin auf salzsaures Anilin.

Dagegen gelangte ich mit leichter Mühe durch Einwirkung von aromatischen Oxychlorphosphinen (sowohl Phenyl- wie Tolyloxychlorphosphin, welche ja beide als Derivate des Phosphoroxychlorids aufgefasst werden können) auf primäre aromatische Amine zu einer Reihe von Oxyphosphazoverbindungen, welche sich, was Beständigkeit gegen Wasser, verdünnte Säuren etc. anbetrifft, ganz den von Silberstein erhaltenen, in Bezug auf Löslichkeit sich jedoch mehr den von Höfker erhaltenen Verbindungen anschliessen.

Die Resultate meiner Untersuchungen erlaube ich mir im experimentellen Teil der Arbeit wiederzugeben.

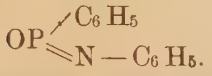
---

[1]) Uster, Inaug.-Diss. Rostock 1896.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von 1 Mol. Phosphenyloxychlorid auf 1 Mol. salzsaures Anilin.

Oxyphosphazobenzol.



1 Molecül salzsaures Anilin wird mit 1 Molecül Phosphenyloxychlorid und mit soviel Xylol versetzt, dass der Kolbeninhalt eine dickflüssige Masse bildet und die Mischung am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Ölbade erhitzt.

Bei einer Temperatur von 140° ist zuerst eine Einwirkung und damit verbunden eine Salzsäureentwicklung zu constatiren. Man erhitzt jetzt langsam auf 180°.

Nach Verlauf von nahezu 45 Stunden befinden sich im Kolben eine Menge zu Ballen vereinigter kleiner

harter Krystalle. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier werden diese von dem anhängenden Xylol befreit, und im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Dieses Pulver ist so lange mit kaltem Alkohol zu behandeln, bis die vom Filter ablaufende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Um etwa noch vorhandenes, unzersetzt gebliebenes salzsaures Anilin zu entfernen, wird das jetzt fast weisse, sandige Pulver mit heissem Wasser verschiedene Male ausgekocht, und darauf nochmals mit kaltem Alkohol und später mit Äther ausgewaschen.

In heissem Eisessig, Alkohol und Benzol ist die Verbindung nur schwer löslich.

Da das Oxyphosphazobenzol aus Alkohol nur in Krusten zu erhalten war, wurde versucht, dieses aus Benzol umzukrystallisiren. Mit einem grossen Überschuss von Benzol am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, war das sandige Pulver bis auf die letzte Spur löslich.

Nach dem Filtriren krystallisirte der Körper entweder als mikrokrystallinisches Pulver aus oder bei sehr langsamem Verdunsten des Benzols in sehr kleinen mattweissen Blättchen, die den Schmelzpunkt 189 —190° besitzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Kohlenstoff-Bestimmung:[1]

0,2113 gr Substanz gaben 0,5147 gr CO_2 = 66,45% C.

---

[1]) Die Kohlenstoffbestimmung wurde nach der Methode von **Messinger** ausgeführt.

Phosphorbestimmung:

0.2700 gr Substanz gaben 0,1377 $Mg_2P_2O_7$ = 14,57% P.

Stickstoffbestimmung:

0.1061 gr Substanz gebrauchten 4,53 ccm Schwefelsäure (1 ccm H_2SO_4 entspricht 0,00152 gr N) = 6,47% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,47%	N = 6,48%
P = 14,57 „	P = 14,80 „
C = 66,45 „	C = 66,66 „

Die Bildung des Oxyphosphazobenzol verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.POCl_2 = 3\,HCl + OP\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown N = C_6H_5.\end{matrix}$$

Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin und Phosphenyloxychlorid auf Pseudocumidin, Mesidin und Phenetidin.

Die bei meinen Arbeiten nothwendigen salzsauren Salze dieser Amine stellte ich mir auf folgende Weise dar:

In die ätherische Lösung des betreffenden Amins leitete ich einen Strom gasförmiger Salzsäure, die ich durch Schwefelsäure und Chlorcalcium trocknete. Das

$$\begin{matrix} OP.C_6H_4.CH_3 \\ \| \\ N.C_6H_2(CH_3)_3. \end{matrix}$$

also ein Tolyl-Phosphazomesitylen entstanden.

Dieses erfordert:

C:	H:	N:
70,85 %	6,61 %	5,17 %.

Gefunden:

C:	H:	N:
70,65 %	6,00 %	5,48 %.

Die Reaction ist mithin nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4.CH_3.POCl_2 + C_6H_2(CH_3)_3NH_2.HCl$$
$$= C_6H_4.CH_3.OP:N.C_6H_2(CH_3)_3 + 3\,HCl.$$

Die Oxyphosphazo-Verbindung ist gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständig. In einer grossen Menge Alkohol ist sie bei längerem Kochen löslich, jedoch aus diesem Lösungsmittel nur in sehr kleinen Krystallen zu erhalten.

Es wurde der Versuch gemacht, durch Erhitzen dieser Oxyphosphazo-Verbindung mit Anilin zu dem tertiären N-Phosphin

$$OP\begin{matrix} \diagup C_6H_4.CH_3 \\ -NH.C_6H_2(CH_3)_3 \\ \diagdown NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

zu gelangen. Der Versuch misslang jedoch.

Von Triamidoderivaten der Orthophosphorsäure ausgehend, kann man, wie schon in der Einleitung angegeben, leicht zu Oxyphosphazoverbindungen gelangen.

A. Michaelis und Silberstein erhielten so durch Erhitzen des Orthophosphorsäureanilids

$$OP\begin{cases}NH-C_6H_5\\NH-C_6H_5\\NH-C_6H_5\end{cases}$$

das Oxyphosphazobenzolanilid $C_6H_5.NH.OP:N.C_6H_5$.

Leider ist es mir nicht gelungen, von Diamido-Derivaten der aromathischen Phosphinsäuren ausgehend, Oxyphosphazoverbindungen zu erhalten. Sowohl bei dem Versuche durch Abspaltung von Anilin

$$\text{aus}-OP\begin{cases}C_6H_5\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

zum Oxyphosphazobenzol

$$O-P\begin{cases}C_6H_5\\N.C_6H_5\end{cases}$$

zu gelangen, wie auch bei der Darstellung der Verbindung

$$OP\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\N-C_6H_2.(CH_3)_3\end{cases}$$

aus

$$OP\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_2(CH_3)_3\\NH.C_6H_2(CH_3)_3\end{cases}$$

durch Abspaltung von Pseudocumidin erhielt ich stets, wie ich den Versuch auch anstellte, Verbindungen, die sich nicht als einheitlich ergaben und wahrscheinlich Gemische darstellten.

So liegt z. B. der Schmelzpunkt der Verbindung:

$$OP\begin{matrix}/C_6H_4.CH_3\\ \backslash N.C_6H_2.(CH_3)\end{matrix}$$

bei 217°.

Der Schmelzpunkt der Verbindung:

$$OP\begin{matrix}/NH.C_6H_2(CH_3)_3\\ -NH.C_6H_2(CH_3)_3\\ \backslash C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

bei 190°. Beim Erhitzen der letzteren Verbindung erhielt ich Körper in sehr geringen Quantitäten von den Schmelzpunkten 180°, 200°, 205°. Auch die angestellten Analysen ergaben widersprechende Resultate.

Einwirkung von 2 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. salzsaures Mesidin.

Die beiden Verbindungen im oben angegebenen Molecularverhältniss mit trocknem Benzol am Rückflusskühler auf 140° erhitzt, wirkten unter lebhafter Salzsäureentwickelung auf einander ein. Nach 40—50-stündiger Einwirkung verschwand das salzsaure Salz vollständig, und ein Entweichen von Salzsäuregas war kaum noch zu constatiren. Das Erhitzen wurde jetzt unterbrochen, der Kolben aus dem Oelbade gehoben, und die klare gelbliche Lösung sich selbst überlassen. Nach etwa einer Stunde bemerkte man an der Kolbenwand einige Krystalle. Um ein rasches Krystallisiren der ganzen Flüssigkeit zu veranlassen, schüttelte ich einige Male den Kolben heftig und brachte ihn dann

in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz. Sofort erstarrte der ganze Inhalt des Kolbens zu einem dicken Krystallbrei, der rasch auf ausgeglühte Thonscherben ausgebreitet in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator gebracht wurde.

Die Verbindung bildete schöne reinweisse, seidenglänzende Nadeln.

Beim Oeffnen des Exsiccators entquoll demselben eine Menge Salzsäuregas, ein Zeichen dass die Verbindung sich schon stark zersetzt hatte. Es wurde deshalb die Verbindung nach derselben Methode nochmals dargestellt und die ausgeschiedenen Nadeln, nachdem sie durch Waschen mit wenig Benzol und Abpressen auf Thonscherben so weit wie möglich von dem anhängenden Tolyloxychlorphosphin befreit, sofort einer Chlorbestimmung unterworfen.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,2540 gr gaben 0,1253 gr AgCl, entsprechend 12,22% Cl. Diese Zahl stimmt annähernd auf eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_4.CH_3.P.O.Cl.NH.C_6H_2(CH_3)_3,$$

welche 11,54% Cl erfordert.

Auch durch Behandeln mit Petroläther, in welchem die Verbindung nicht löslich war, liess diese sich nicht vollkommen analysenrein erhalten. Mit Petroläther gingen die Krystalle in ein dickes zähes Harz über.

Die Verbindung schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 87°.

Einwirkung von 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 4 Mol. Mesidin.

Von der über Kalihydrat sorgfältig getrockneten Base wurden 4 Molecüle mit der 5fachen Menge trocknen Benzols übergossen und in diese Lösung allmälig 1 Molecül mit etwas Benzol verdünntes Tolyloxychlorphosphin eingetragen.

Die Componenten wirkten sofort unter Wärmeentwickelung und unter Abscheidung von salzsaurem Mesidin aufeinander ein. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 3—4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Da die entsprechenden Verbindungen des Anilins und Toluidins, wie schon Junker[1] zeigte, gegen Wasser sehr beständig sind, so behandelte ich den nach dem Abdestilliren des Benzols bleibenden Rückstand, um das bei der Reaction als Nebenproduct gebildete salzsaure Mesidin zu entfernen, wiederholt mit kochendem Wasser. Die zurückbleibende grau gefärbte Masse, die in kaltem Wasser hart und spröde wurde, löste sich leicht in heissem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel konnte Tolyldimesidin-N-Phosphin

$$OP\begin{cases} C_6H_4.CH_3 \\ -NH.C_6H_2(CH_3)_3 \\ NH.C_6H_2(CH_3)_3 \end{cases}$$

in mattweissen, lockern, verfilzten Nadeln erhalten werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 240°.

---

[1]) Junker, Inaug.-Diss. Rostock 1896.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.CH_3P.O<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4\,C_6H_2(CH_3)_3NH_2$$

$$= C_6H_4.CH_3.PO\begin{matrix}/NH.C_6H_2(CH_3)_3\\\backslash NH.C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$$

$$+ 2\,C_6H_2(CH_3)_3NH_2.HCl.$$

Analyse:

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

0,2531 gr Substanz brauchten 11,34 ccm H_2SO_4 (1 ccm H_2SO_4 = 0,00153 gr N) = 6,85 % N. Ber. 6,89 % N.

Einwirkung von Phosphenyloxychlorid auf Mesidin.

Wie Tolylphosphoroxychlorid wirkt auch Phosphenyloxychlorid auf Mesidin resp. dessen salzsaures Salz.

Das Phosphenyloxychlorid wurde aus Phosphenylchlorid (welches mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Michaelis zur Verfügung gestellt wurde) analog wie das homologe Tolyloxychlorphosphin aus Tolylchlorphosphin nach der Methode von Michaelis gewonnen.

Durch Einleiten von Chlor in starkgekühltes Phosphenylchlorid entsteht das Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5PCl_4$. Dieses geht durch Behandlung mit Schwefeldioxyd in das Phosphenyloxychlorid über.

Neben Phosphenyloxychlorid entsteht als Nebenproduct Thionylchlorid

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5P.O.Cl_2 + SOCl_2.$$

Durch fractionirte Destillation ist das Gemisch dieser Verbindungen leicht zu trennen.

Phenyl-Phosphazomesitylen.

$$OP\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown N.C_6H_2(CH_3)_3.\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich 9 gr salzsaures Mesidin mit 10 gr Phosphenyloxychlorid im Ölbade ungefähr 90 Stunden auf eine Temperatur von 145° an einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler. Phosphenyloxychlorid wirkt etwas langsamer auf salzsaures Mesidin wie Tolyloxychlorphosphin. Nach Beendigung der Reaction nahm ich das Product, welches aus einem Gemisch der Oxyphosphazo-Verbindung mit geringen Mengen salzsauren Mesidins bestand, mit heissem Wasser auf. Nachdem die dicke zähe Masse vom Waschwasser befreit, wurde sie in Alkohol gelöst. Die Lösung ist nach dem Filtriren nur noch wenig gefärbt. Sie hinterlässt beim Verdunsten des Alkohols die entstandene Verbindung in kleinen derben Krystallen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp. 205—206° zeigten.

Der Körper besitzt gegen Wasser, verdünnte

Säuren etc. dieselbe Beständigkeit wie die homologe Verbindung

$$OP\begin{matrix}/ C_6H_4.CH_3 \\ \backslash N.C_6H_2(CH_3)_3.\end{matrix}$$

Analyse.

0,2254 gr Substanz gaben 0,5771 gr $CO_2 = 69,82\%$ C, 0,2554 gr Substanz gaben 0,1319 gr $H_2O = 6,50\%$ H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,04 %	69,82 %
H = 6,22 „	6,50 „

Phenyldimesidin-N-Phosphin.

$$OP\begin{matrix}/ C_6H_5 \\ -NH.C_6H_2(CH_3)_3. \\ \backslash NH.C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten:

In einer concentrirten Lösung von 23 gr (4 Molecüle) Mesidin werden langsam 8 gr (1 Molecül) Phosphenyloxychlorid gegeben. Es findet eine heftige Reaction statt, und salzsaures Mesidin scheidet sich aus. Erhitzt man noch einige Zeit am Rückflusskühler, so ist die Reaction völlig beendet. Aus dem vermittelst Wasser vom salzsauren Mesidin befreiten Rückstand erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol die Verbindung

$$OP\begin{matrix}/ C_6H_5 \\ -NH.C_6H_2(CH_3)_3 \\ \backslash NH.C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$$

in weissen, nadelartigen Krystallen, die den Schmelzpunkt 172° zeigten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2138 gr Substanz gaben 0,0604 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,89% P.

0,1923 gr Substanz gebrauchten 8,9 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0,00153 gr N) = 7,08% N.

Gefunden:	Berechnet:
P = 7,89%	7,91%.
N = 7,08 „	7,14 „

Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf Pseudocumidin.

Einwirkung von 1 Mol. salzsaurem Pseudocumidin auf 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin.

Ein Molecül staubfeines, trocknes, salzsaures Pseudocumidin wurde mit einem Molecül Tolyloxychlorphosphin, welches mit Toluol verdünnt war, am Rückflusskühler bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Paraffinbade auf 140° erhitzt. Die Einwirkung und damit verbunden eine starke Salzsäureentwickelung begann sehr bald. Nach Verlauf von 90 Stunden erreichte sie ihr Ende. Der Kolbeninhalt bestand aus einer dunkelbraunen harten Masse. Diese wurde im Mörser zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht, um die letzten

Spuren unzersetzt gebliebenen salzsauren Pseudocumidins zu entfernen. Da sich aus dem zurückbleibenden bräunlich gefärbten Rückstand auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nur braungefärbte Krystalle erhalten liessen, wurde die alkoholische Lösung der Verbindung einige Zeit auf siedendem Wasserbade mit reiner Thierkohle behandelt. Aus der filtrierten und durch Eindampfen concentrierten Lösung krystallisierte die Verbindung in kleinen weissen Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 217—218° zeigten. Nach der mit der Verbindung vorgenommenen Analyse war die Synthese analog wie beim Mesidin verlaufen.

$$C_6H_4(CH_3).POCl_2 + C_6H_2(CH_3)_3NH_2.HCl$$

$$= OP\begin{cases} C_6H_4.CH_3 \\ N.C_6H_2.(CH_3)_3 \end{cases} + 3\,HCl.$$

Analyse:

I. C 0,1822 gr Substanz ergaben 0,4750 gr CO_2 = 71,10%.

II. C 0,1808 gr Substanz ergaben 0,4682 gr CO_2 = 70,59%.

H 0,1808 gr Substanz ergaben 0,1245 gr H_2O = 6,55% H.

P 0,1892 gr Substanz ergaben 0,0777 gr $Mg_2P_2O_7$ = 11,73% P.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,85 %	I C = 71,10 %
	II C = 70,59 „
H = 6,61 „	H = 6,55 „
P = 11,81 „	P = 11,73 „

Einwirkung von 2 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. Pseudocumidin.

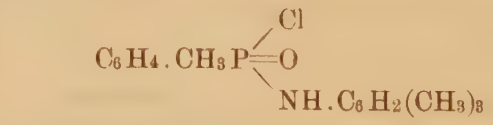
Bei der Darstellung der Verbindung

$$C_6H_4.CH_3.PO.Cl.NH.C_6H_2(CH_3)_3$$

machte ich dieselbe Erfahrung, wie bei dem isomeren Körper des Mesidins. Die Einwirkung von 2 Molecülen Tolyloxychlorphosphin auf 1 Molecül salzsaures Pseudocumidin beginnt bei einer Temperatur von 130° im Paraffinbade. Nach Verlauf von 55 — 60 Stunden hatte ich eine völlig klare Lösung, welche nach dem Abkühlen in einer Kältemischung zu einem Krystallbrei von langen dünnen seidenglänzenden Nadeln erstarrte. Nachdem die Krystalle durch Waschen mit trocknem Benzol von der anhängenden Mutterlauge befreit, wurden sie, nach dem Abpressen auf Thonplatten, sofort einer Chlorbestimmung unterworfen.

0,2721 gr Substanz gaben nach Carius behandelt 0,1261 gr CgCl, entsprechend einem Gehalte von 11,44 % Cl.

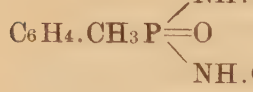
Für diese Verbindung, das Tolyl-Pseudocumidin-N-Oxychlorphosphin,



berechnet sich Cl = 11,51 %.

Die Verbindung schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 92°.

Tolyl-Dipseudocumidin-N-Phosphin.



Analog wie das Tolyl-Dimesidin-N-Phosphin konnte ich auch die diesem Körper isomere Verbindung des Pseudocumidins darstellen, indem ich 4 Molecüle trockenes Pseudocumidin in einem Kölbchen mit wenig Benzol löste, und darauf 1 Molecül mit Benzol verdünntes Tolyloxychlorphosphin zusetzte. Es trat sofort eine lebhafte Reaction und Erwärmung des Gemisches ein, so dass nach kurzem weiteren Erhitzen im Paraffinbade die Reaction beendet war. Nach der Entfernung des salzsauren Pseudocumidins mit Wasser wurde das zurückbleibende harzartige Product in Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der Lösung eine grosse Menge dünner Krystalle aus, die durch Absaugen an der Luftpumpe und Waschen mit Äther von der Mutterlauge befreit wurden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Verbindung rein. Schmelzpunkt 190°.

Analyse:

Bestimmung des Phosphors: 0,2755 gr gaben 0,0738 gr $Mg_2P_2O_7$ = 7,48 % P.

Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl: 0,3517 gr Substanz brauchten 15,75 ccm H_2SO_4 (1 ccm der Säure = 0,00153 gr N) = 6,85 % N.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,64 %	7,48 %
N = 6,89 „	6,85 „

Phenylphosphazopseudocumol.

$$OP\begin{cases} C_6H_5 \\ N.C_6H_2(CH_3)_3. \end{cases}$$

Diese Oxyphosphazoverbindung wurde durch Einwirkung von 1 Molecül Phosphenyloxychlorid auf 1 Molekül salzsaures Pseudocumidin unter Zusatz von wenig Toluol erhalten. Auch hier wurde die Beobachtung gemacht, dass Phosphenyloxychlorid nicht so energisch auf die salzsauren Salze der primären Amine einwirkt wie Tolyloxychlorphosphin. Die Einwirkung bis zum völligen Aufhören des Salzsäuregases dauerte über 100 Stunden. Auch hier muss durch Behandlung mit Thierkohle die braungefärbte Lösung des Rückstandes entfärbt werden.

Die Krystalle sind denen der Verbindung

$$OP\begin{cases} C_6H_4.CH_3 \\ N.C_6H_2(CH_3)_3 \end{cases}$$

sehr ähnlich, besitzen dieselben Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit und Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren und haben den Schmelzpunkt 194°.

Bestimmung des Phosphors:

0,2001 gr Substanz gaben 0,0860 gr $Mg_2P_2O_7$ = 11,99 % P.

Gefunden:	Berechnet:
P 11,99 %	12,06 %.

Phenyl-Dipseudocumidin-N-Phosphin.

$$OP\begin{cases} NH.C_6H_2(CH_3)_3 \\ —NH.C_6H_2(CH_3)_3. \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Nach zweistündigem Erhitzen eines Gemenges von

1 Molecül Phosphenyloxychlorid und 4 Moleküle trocknem Pseudocumidin unter Zusatz der dreifachen Menge Benzol auf 135°, und durch Behandeln des entstandenen Productes mit Wasser konnte das genannte tertiäre N-Phosphin aus alkoholischer Lösung in reinweissen verfilzten Nadeln erhalten werden.

Schmelzpunkt 172 – 173°.

Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl:

0,3100 gr Substanz gebrauchten 14,3 ccm Säure (1 ccm Säure entspricht 0,00152 gr N) = 7,02% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,13	7,02%.

Einwirkung von 1 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. salzsaures Phenetidin.

Tolylphosphazophenetol.

$$OP\begin{cases} C_6H_4.CH_3 \\ N.C_6H_4.O.C_2H_5. \end{cases}$$

Das bei diesen Untersuchungen gebrauchte Phenetidin stellte ich aus Acet-p-phenetidin

$$C_6H_4\begin{cases} O.C_2H_5 \\ NH.CH_3.CO \end{cases}$$

durch Verseifung dar.

Ein Molekül sorgfältig getrocknetes salzsaures Phenetidin wurde mit einem Molecül Tolyloxychlorphosphin unter Zusatz von wenig Toluol am Rückflusskühler erhitzt. Wie bei den Versuchen mit Mesidin und Pseudocumidin war das Reaktionsgemisch gegen

die Luftfeuchtigkeit durch ein langes Chlorcalciumrohr geschützt. — Die Einwirkung von Tolyloxychlorphosphin auf salzsaures Phenetidin geht bedeutend schneller vor sich wie auf salzsaures Mesidin und Pseudocumidin. Schon nach 60stündigem Erhitzen war kein Entweichen von Salzsäuregas mehr zu bemerken, weshalb das Erhitzen unterbrochen und das Produkt verarbeitet wurde, wobei ein fast schwarzer Rückstand hinterblieb. Da man beim Umkrystallisiren dieser Oxyphosphazo-Verbindung grossen Verlusten ausgesetzt ist, ist es nothwendig, die alkoholische Lösung des Rückstandes sehr lange mit Thierkohle zu behandeln, um bei der ersten Krystallisation einigermassen reine Krystalle zu erhalten. Nach nahezu vierstündigem Erhitzen der Lösung mit Thierkohle krystallisirten nach der Concentration des Filtrates durch Eindampfen sehr kleine zu Drusen vereinigte Krystalle aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren einer Analyse unterworfen wurden.

Analyse:

0,1512 gr gaben 0,3642 gr $CO_2 = 65,74\,\%$ C.
0,1512 gr gaben 0,0713 gr $H_2O = 5,97$ „ H.

Phosphor:

0,2210 gr gaben 0,0894 g $Mg_2P_2O_7 = 11,30\,\%$ P.

Gefunden:	Berechnet:
C = 65,74 %	C = 65,69 %
H = 5,97 „	H = 5,84 „
P = 11,30 „	P = 11,36 „

Die Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 179° und schliesst sich in ihrem Verhalten gegen Wasser, Säuren vollständig den entsprechenden Oxyphosphazo - Verbindungen des Mesidins und Pseudocumidins an.

Einwirkung von 2 Mol. Tolyloxychlorphosphin auf 1 Mol. salzsaures Phenetidin.

In einem Kölbchen wurden 2 Molecüle Tolyloxychlorphosphin mit 1 Molecül salzsaurem Phenetidin unter Zusatz von wasserfreiem Benzol am Rückflusskühler gekocht. Die Salzsäureentwicklung ging beim Erhitzen auf 130° sehr energisch vor sich, so dass schon nach ungefähr 24 Stunden die Reaction beendet war. Im Kolben befand sich ein dickes zähes Harz, das auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde.

In Benzol war das Product nur in geringem Grade löslich.

Bei einem zweiten Versuch, wobei zur Verlangsamung der Reaction das Gemisch mit ziemlich viel Benzol versetzt wurde, erhielt ich auch keine Ausbeute. Das Benzol war nach Beendigung der Reaction von braunen harzigen Fäden durchsetzt. Beim Abdestilliren des von diesem Harze abfiltrirten Benzols hinterblieb nur eine geringe Menge einer braunen Masse, aus welcher nichts Fassbares zu erhalten war.

Tolyldiphenetidin-N-Phosphin.

$$O=P\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.O.C_2H_5\\NH.C_6H_4.O.C_2H_5\end{cases}.$$

Die Darstellung dieser Verbindung und der Verlauf der Reaction ist der Gleiche wie bei den entsprechenden Verbindungen des Mesidins und Pseudocumidins.

Die Einwirkung von 1 Molecül Tolyloxychlorphosphin auf 4 Molecüle Phenetidin geht unter starker Erwärmung vor sich. Nach zweistündigem Erhitzen im Paraffinbade konnte das erhaltene Product auf bekannte Weise weiter verarbeitet werden. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich.

Feine verfilzte weisse Nadeln vom Schmp. 201°.

Phosphorbestimmung:

0,3201 gr Substanz gaben 0,0865 gr $Mg_2P_2O_7$ = 7,63 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2999 gr Substanz brauchten 13,22 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0,00152 gr N) = 6,80 %.

Gefunden:	Berechnet:
P = 7,63 %	7,78 %
N = 6,80 „	6,81 „

Einwirkung von Tolylchlorphosphin auf salzsaures Mesidin.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, dachte ich

durch Einwirkung von 1 Molecül Tolylchlorphosphin auf 1 Molecül salzsaures Anilin nach folgender Gleichung

$$C_6H_4.CH_3.PCl_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_4.CH_3.P:N.C_6H_5 + 3\,HCl$$

zum Tolylphosphazobenzol zu gelangen.

Die nachstehenden Versuche haben ergeben, dass sich diese Phosphazoverbindung höchstwahrscheinlich auch bildet, dass sie aber ausserordentlich leicht unter Aufnahme von Wasser in tolylphosphinigsaures Anilin übergeht.

$$C_6H_4.CH_3.P:N.C_6H_5 + 2\,H_2O = C_6H_4.CH_3.P\begin{matrix}H\\ \diagup\\ =O\\ \diagdown\\ O-NH_3.C_6H_5\end{matrix}.$$

Das als Ausgangsmaterial benutzte p-Tolylchlorphosphin wurde nach der Darstellungsweise von Michaelis und Paneck[1] gewonnen.

Ein Molecül fein verteiltes, absolut trockenes salzsaures Anilin, (dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Anilinlösung) wurde mit 1 Molecül des genannten Chlorphosphins unter Zusatz von wenig Benzol am Rückflusskühler auf eine Temperatur von 135° im Ölbade erhitzt. Gegen die Luftfeuchtigkeit war das Reactionsgemisch durch ein langes Chlorcalciumrohr geschützt. Während der Reaction entwichen reichliche Mengen Salzsäuregas. Nach ungefähr 8 Stunden hörte die Salzsäureentwicklung vollständig auf, und der Kolbeninhalt bildete eine dickflüssige homogene hellgelb

[1]) Ann. 212, 203.

gefärbte Flüssigkeit. Es wurde nun das Benzol und überschüssige Tolylchlorphosphin im Vacuum bei 110° und 10 mm Druck abdestillirt, worauf der Kolbeninhalt zu einer klaren gelbbraunen harten Masse erstarrte. Diese wurde in der zur Lösung eben reichenden Menge wasserfreien Benzols gelöst, und in einem evacuirten mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator gebracht. Schon nach kurzer Zeit schieden sich an den Gefässwandungen kleine Krystalle ab. Diese wurden durch Filtriren vom Benzol getrennt und zum Trocknen auf Thonscherben in den evacuirten Exsiccator zurückgebracht.

Bei dem Versuche, die Krystalle wiederum in Benzol zu lösen, zeigte sich jedoch, dass sie in diesem Lösungsmittel nicht mehr oder doch nur noch in sehr geringem Grade löslich waren, dagegen von Alkohol leicht und vollständig gelöst wurden. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisirte eine Verbindung vom Schmp. 186° aus.

Die Analyse, die mit dieser Verbindung angestellt wurde, ergab, dass tolylphosphinigsaures Anilin vorlag.

Ferner wurde der Versuch gemacht, das Reactionsproduct durch Behandeln mit niedrigsiedendem trocknem Petroläther von den anhängenden Verunreinigungen zu befreien.

Hierbei resultirte ein weissgrauer pulvriger Körper, der durch Abpressen auf Thonscherben von dem anhaftenden Petroläther befreit, im Exsiccator zu einem dicken zähen Harz zusammenfloss, das aber nach kurzer Zeit krystallinisch wurde. Diese krystallinische

Verbindung löste sich auch sehr leicht in Alkohol und krystallisirte daraus in reinweissen blätterartigen Krystallen. Nach der Analyse lag auch hier tolylphosphinigsaures Anilin vor.

Um einen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem tolylphosphinigsauren Anilin auszuschliessen, wurde dieses Salz noch durch Zusammenbringen äquimolecularer Mengen vom Anilin und tolylphosphiniger Säure in ätherischer Lösung dargestellt. Das Salz schied sich sofort als ein dicker Krystallbrei ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 186°. Sie krystallisirt in silberweissen Blättchen.

0,2720 gr gaben 0,6215 gr CO_2 = 61,32 % C.

0,2720 „ „ 0,1630 gr H_2O = 6,66 % H.

Berechnet für:

$C_6H_4CH_3PO_2H_2, NH_2C_6H_5$ C = 62,45 %

H = 6,43 „

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir während meines Studiums bewiesene Wohlwollen und für das grosse Interesse, welches derselbe meiner Arbeit entgegengebracht hat.